

## EPOXY RESIN COMPOSITION FOR INK USE

12、W1292-02

**Patent number:** JP60099179  
**Publication date:** 1985-06-03  
**Inventor:** ISHIMURA SHIYUICHI; others: 01  
**Applicant:** ASAHI KASEI KOGYO KK  
**Classification:**  
**- international:** C09D11/10; H05K3/28  
**- european:**  
**Application number:** JP19830205922 19831104  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP60099179**

**PURPOSE:** To provide the titled one-pack type composition of rapid curability, with long pot life, suitable for gravure printing, etc., comprising specific proportion of epoxy resin, pigment and imidazole derivative mixed beforehand with isocyanate compound as curing agent.

**CONSTITUTION:** The objective composition can be obtained by blending at ordinary temperatures the following three components: (A) 50-100pts.wt. of an epoxy resin (pref. liquid bisphenol A-type one), (B) 1-20pts.wt. of an imidazole derivative mixed beforehand with isocyanate compound (pref. tolylenediisocyanate) and (C) 1-100pts. of pigment (e.g. ultramarine blue). Said imidazole derivative in the component (B) is pref. a reaction product from epoxy compound and an imidazole compound of formula (R1 is H, carbamoylalkyl, etc.; R2 is H, alkyl or aryl; R3 and R4 are each H or alkyl) pref. 2-methylimidazole.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-99179

⑬ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月3日

C 09 D 11/10  
H 05 K 3/287342-4J  
7216-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 インキ用エポキシ樹脂組成物

⑯ 特 願 昭58-205922

⑰ 出 願 昭58(1983)11月4日

⑱ 発 明 者 石 村 秀 一

富士市蚊島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑲ 発 明 者 山 村 英 夫

富士市蚊島2番地の1 旭化成工業株式会社内

⑳ 出 願 人 旭化成工業株式会社

大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

㉑ 代 理 人 弁理士 豊田 善雄

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

インキ用エポキシ樹脂組成物

## 2. 特許請求の範囲

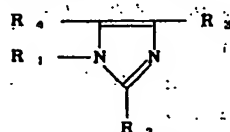
(1) (A) エポキシ樹脂 50~100重量部

(B) イソシアネート化合物と予め配合された  
イミダゾール誘導体 1~20重量部

(C) 顔料 1~100重量部

を必須成分として含有することを特徴とするイン  
キ用エポキシ樹脂組成物。(2) (A) 成分であるエポキシ樹脂が、液状のビス  
フェノール A 型エポキシ樹脂である特許請求の範  
囲第1項記載のインキ用エポキシ樹脂組成物。

(3) (B) 成分中のイミダゾール誘導体が式

(式中 R<sub>1</sub> は水素原子、カルバモイルアルキル、シアンアルキル、カルボキシアルキル、カル  
ボアルコキシアルキル、ジアミノ-3-トリアジル  
-アルキル基を示し、R<sub>2</sub> は水素原子、アルキル  
、アリール基を示し、R<sub>3</sub> は水素原子、アルキル  
基を示し、R<sub>4</sub> は水素原子、アルキル基を示  
す)で表わされるイミダゾール化合物とエポキシ化  
合物との反応生成物である特許請求の範囲第1項記  
載のインキ用エポキシ樹脂組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は新規な一液型インキ用エポキシ樹脂組  
成物に関し、更に詳しくは速い硬化性と非常に長  
いポットライフを有し、しかも性能のすぐれた硬  
化剤を与え、かつ容易に製造し得る一液型インキ  
用エポキシ樹脂組成物に係るものである。エポキシ樹脂はそのすぐれた接着性、強度、耐  
熱性、電気絶縁性のために、接着剤、塗料および  
インキ、積層、注型等の多方面に用いられている  
が、その多くは二液型である。二液型ではエポキ  
シ樹脂と硬化剤を別に保管し、必要に応じて両者

を混合し使用せねばならないために、保管や取扱いが煩雑である上に、可使時間が限られているので大量に混合しておくことができず、大量に使用するときは配合頻度が多くなり能率の低下を免れないという欠点がある。

これらの欠点を解消するために、これまでにいくつかの液型インキ用エポキシ樹脂組成物が提案されている。例えば、BF<sub>3</sub>アミン錯体、ジシアングアミド、有機酸ヒドラジド、イミダゾール化合物のような潜在性硬化剤をエポキシ樹脂に配合したものがあがるが、これらは貯蔵安定性のすぐれているものは硬化に高温を要し、比較的低温で硬化できるものは貯蔵安定性が低く、実用上満足し得るものとはいえない。そのほか、エポキシ樹脂とアミン系硬化剤を混合し、ただちに冷凍して反応の進行を停止させたもの、アミン系硬化剤をマイクロカプセル化してエポキシ樹脂中に分散させたもの、モレキュラーシーブに硬化剤を吸着させて硬化剤とエポキシ樹脂との接触を抑制したものなどがある。冷凍型式のものは製造、保管の

コストが著しく高い。マイクロカプセル型式のものは現状ではカプセルの安定性が不十分であり、製造コストも高く、実用化に至っていない。モレキュラーシーブ型式のものは水分に対して不安定であり、特殊な分野で使用されているにすぎない。

このように、従来提案されている液型インキ用エポキシ樹脂組成物はいずれも実用上の難点を有しているため、貯蔵安定性および硬化性にすぐれ、容易に製造可能な液型インキ用エポキシ樹脂組成物の出現が大いに要望されていた。

一方、このような液型インキ用エポキシ樹脂組成物は銅箔積層板のプリント回路板製造にも広く用いられている。一般に銅箔積層板のプリント回路板は、絶縁性のプラスチック基板上に銅薄板を接着し、該銅薄板上に所望の回路をプリントし、プリントされた部分を残した他の部分を、エッチングにより除去し次いで、フラックスを施すし、後にハンダ付けする事により作成される。このようにして作成されるプリント回路板は、そ

の回路が細くしかも複雑であるため、ハンダ付け作業により回路の短絡が生じ易い。このためエッチングして形成された回路板上には、後にハンダ付けされる部分を除き、インキ組成物が塗布される。この操作によって後にハンダ付け作業が行われても、回路の短絡は生じないものである。

一般にプリント回路板に使用されるインキ組成物は、エポキシ-メラミン樹脂、エポキシ-炭素樹脂、アルキッド-メラミン樹脂、アルキッド-炭素樹脂を主成分とするものである。

これら従来使用されているインキ組成物に対し、いくつかの問題点が提起されている。その幾例かを上げると、

①従来のインキ組成物は2種類の樹脂から成り、これらの縮合反応により生成した絶縁性網状高分子膜がハンダの付着を阻害するものであるが、該縮合反応によりホルムアルデヒドが発生し、使用に際してホルマリン臭がする。

②従来のインキ組成物は、不揮発分の割合が50~80%程度である事から、所望の厚みを得るために

比較的厚めに塗布せねばならない。このような理由からも、高固形分(90~100%)でしかも硬化反応時に臭気性のガスを発生しないインキ組成物が強く望まれている。この様な状況から特開昭50-6408に示されている様に液状エポキシ樹脂に、イミダゾール化合物を配合した組成物も開発されているが、硬化性と貯蔵安定性の面で十分満足した結果が得られていない。

本発明者らは、このような従来の液型エポキシ樹脂組成物およびインキ用組成物の持つ欠点を克服し、しかも液型としての利点を十分に生かすことができる組成物を開発すべく鋭意研究を重ね、本発明をなすに至ったものである。

すなわち、本発明は下記(A)、(B)、および(C)の三成分を必須成分とする液型インキ用エポキシ樹脂組成物に関するものである。

(A) エポキシ樹脂

(B) イソシアネート化合物と予め混合されたイミダゾール誘導体

(C) 顔料

本発明で使用される(A)成分のエポキシ樹脂としては、エポキシ基を1分子に二個以上持つポリエポキシ化合物であれば特に制限はない。このようなものとしては、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、グリセリンのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリアルキレンオキサイドのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、オキソ安息香酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、ダイマー酸のグリシジルエステル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ブロム化ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ビスフェノールFのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、ポリブタジエンを過酢酸でエポキシ化した脂環型エポキシ樹脂等が挙げられる。

好ましくは、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

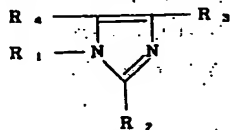
本発明(B)成分中のイミダゾール誘導体とは、例えばⅰ)イミダゾール化合物、ⅱ)イミダ

ゾール化合物のカルボン酸塩およびⅲ)エポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物を指すものである。

本発明(B)成分中のイミダゾール誘導体であるエポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物の製造に使用されるエポキシ化合物はモノエポキシ化合物でもポリエポキシ化合物でもよい。モノエポキシ化合物としては、例えば、ブチルグリシジルエーテル、ヘキシルグリシジルエーテル、ラニルグリシジルエーテル、p-キシリルグリシジルエーテル、グリシジルアセテート、グリシジルブチレート、グリシジルヘキソエート、グリシジルベンゾエート等が挙げられる。ポリエポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノールAのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂、フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂等、上記の(A)として挙げたものを使用することができる。モノエポキシ化合物よりもポリエポキシ

化合物のほうが官能基が多いために、一液型インキ用エポキシ樹脂組成物中の成分(B)の量を少なくすることが可能となり、経済的に有利である。好ましくは、液状のビスフェノールA型エポキシ樹脂である。

本発明(B)成分中のイミダゾール化合物およびイミダゾール化合物のカルボン酸塩の原料としての、イミダゾール化合物は式



(式中R<sub>1</sub>は水素原子、カルバモイルアルキル、シアノアルキル、カルボキシアルキル、カルボアルコキシアルキル、ジアミノ-3-トリアジールアルキル基を示し、好ましくは水素原子である。R<sub>2</sub>は水素原子、アルキル、アリール基を示し、R<sub>3</sub>は水素原子、アルキル基を示し、R<sub>4</sub>は水素原子、アルキル基を示す)に示すものであり、例えば、イミダゾール、2-メチ

ルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ドデシルイミダゾール等が挙げられる。

好ましくは、2-メチルイミダゾールである。

又、イミダゾール化合物のカルボン酸塩としては、上記のイミダゾール化合物と塩を作る酸、例えば、酢酸、乳酸、サリチル酸、安息香酸、アジピン酸、フタル酸、クエン酸、酒石酸、マレイン酸、トリメリット酸等から作られる塩が挙げられる。

本発明(B)成分中のイミダゾール誘導体であるエポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物を製造する際のエポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との反応比は、イミダゾール化合物1モルあたリエポキシ基が0.8ないし1.5個となるようにする。好ましくは1:1.2~1:1.5である。反応は無溶剤で行なってもよいが、適当な溶剤にイミダゾール

化合物を溶解し、エポキシ化合物を滴下して行なうほうが反応熱の除去および粘度の低下の点で有利である。溶剤はエポキシ樹脂に対して不活性な芳香族系、ケトン系が好ましく、例えば、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等が挙げられる。反応終了後減圧下で溶剤を除去し、冷却して適当な粒度に粉砕することが硬化物性面から好ましい。

本発明(B)成分中のイソシアネート化合物としては、例えば、フェニルイソシアネート、トリルイソシアネート等のモノイソシアネート化合物、テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、イソプロピリデンシクロヘキシルイソシアネート、リジンイソシアネート、トリレンジイソシアネートとトリメチロールプロパンの付加物、トリレンジイソシアネートとペンタエリスリトールの付加物、トリレンジイソシアネートとポリエチレングリコールの

付加物、トリレンジイソシアネートとポリプロピレングリコールの付加物、ヘキサメチレンジイソシアネートとポリエチレンアジベートのプレポリマー等のポリイソシアネート化合物が挙げられる。モノイソシアネート化合物よりもポリイソシアネート化合物のほうが好ましい。硬化性の面から、トリレンジイソシアネートおよびジフェニルメタンイソシアネートが更に好ましい。

本発明(B)成分の製造において、イミダゾール誘導体とイソシアネート化合物の混合比は、イミダゾール誘導体の性状もしくはイソシアネート化合物の性状によっても異なるが、イミダゾール化合物100部に対し0.1~15部の範囲が好ましい。イミダゾール誘導体とイソシアネート化合物との混合比はイソシアネート化合物の量が少なければ成分(A)と成分(B)の配合時における貯蔵安定性(ポットライフ)を短かくし、又多過ぎても同様の結果をもたらす傾向にある。

本発明(B)成分の製造は、予め適度な粒度に粉砕されたイミダゾール誘導体をエポキシ樹脂も

しくは、有機溶剤中に分散させ、攪拌を行いながらイソシアネート化合物を徐々に混合して行く。又必要に応じて後に、有機溶剤を減圧し除去しても良い。この場合にいうイミダゾール誘導体の適度な粒度とは10ミクロン以下を示す。イミダゾール誘導体の粒度は、成分(A)、成分(B)および成分(C)を混合し作成されたインキ用エポキシ樹脂組成物の性能に大きく影響するものであり、イミダゾール誘導体の粒度が小さければ反応性を高め、大きければその逆の傾向を示す。又粒度が小さくなれば貯蔵安定性を短かくする傾向にあり、好ましくは、平均粒径2~5ミクロンが良い。

本発明でいう粒度とは、日本粉体工業技術協会編の「粉体工学」(昭和57年発刊)の表-4.4.中に示される遠心沈降法又は沈降法で測定されるストークス径を指すものとする。又、平均粒径は、モード径を指すものとする。

本発明(C)成分の顔料としては、例えば、グンジョウ、カドミウムエロー、ベンガラ、クロムエ

ロー、鉛白、チタン白、カーボンブラックなどの無機顔料、アゾ系、トリフェニルメタン系、キノリン系、アントラキノン系、フタロシアニン系などの有機顔料、沈降性硫酸バリウム、炭酸カルシウム、カオリン、水酸化アルミニウムなどの体質顔料をあげることができる。

本発明により一液型インキ用エポキシ樹脂組成物の製造は、前記(A)、(B)、(C)三成分を常温で混合することによって容易に行なうことができる。三成分を同時に混合してもよく、任意の二成分を先に混合して後に残りの一成分を混合してもよい。

エポキシ化合物とイミダゾール化合物あるいはイミダゾール化合物のカルボン酸塩との付加物をエポキシ樹脂の硬化剤として用いることは公知であるが、これにイソシアネート基を有する化合物を単に混合するだけで貯蔵安定性にすぐれ、かつ低温下で短時間の硬化条件で十分に硬化する、従来知られているものよりはるかにすぐれる性能を示す一液型インキ用エポキシ樹脂組成物が得られ

るという事実は、発明者らがはじめて明らかに見出したものである。

本発明による一液型インキ用エポキシ組成分の製造において、前記(A)、(B)、(C)三成分以外にも必要に応じて他の成分を使用する事が出来る。

その他の成分としては、他種硬化剤、有機溶剤、反応性希釈剤、無反応性希釈剤、変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

この場合の他種硬化剤としては、例えばエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジシアングアミド、グアニジンのような脂肪族ポリアミン、ジ(4-アミノシクロヘキシル)メタン、イソホロンジアミンのような環状脂肪族アミン、*m*-フェニレンジアミン、*p,p'*-ビス-(アミノフェニル)メタンのような芳香族アミン、無水フタル酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、メチル化無水ヘキサヒドロフタル酸、無水トリメリット酸のようなポリカルボン酸無水物、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エリア樹脂等が

挙げられる。

有機溶剤としては、例えばトルエン、キシレン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル等が挙げられる。

反応性希釈剤としては、例えばブチルグリシジルエーテル、*N,N'*-ジグリシジル-*O*-トルイジン、フェノキシエーテル系グリシジルエーテル、スチレンオキサイド、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテルなどが挙げられる。

非反応性希釈剤としては、例えば、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルアジベート石油系溶剤などが挙げられる。

変性エポキシ樹脂としては、例えばウレタン変性エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、アルキド変性エポキシ樹脂などが挙げられる。

本発明においては、単に成分(A)、(B)、(C)を混練するだけで容易に一液型インキ用エポキシ組成物が得られ、かつ本組成物は室温で

6ヵ月以上も安定に貯蔵でき、しかも80~140℃で20~40分以内に硬化し得るという性能を示す点で、従来提案された他の一液型インキ用エポキシ樹脂組成物よりも格段に優れていると言える。

本発明の一液型インキ用エポキシ樹脂組成物はすぐれた性能を示す事から、ソルダーレジストインキ、ハンダスルホール用インキ、耐薬品性永久レジストおよび耐薬品性、物理的強度を必要とする塗料用などの広い範囲に適用出来る。

本発明の一液型インキ用エポキシ樹脂組成物を使用する場合の方法としては、スクリーンプロセス印刷、凸版印刷、平版印刷、グラビア印刷などを用いる事が出来る。

以下、例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、これらの例によって本発明の範囲を制限されるものではない。

#### 製造例1 [成分(B)の製造]

攪拌機、滴下装置、コンデンサーのついた3ℓガラスフラスコに2-メチルイミダゾール300g、キシレン900gを仕込み、攪拌しながらオイルバスで

110~120℃に加熱して溶解した。120℃においてAER330(旭化成工業製ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名、エポキシ当量185)850gを1時間半にわたって滴下し、反応を行なった。反応時の発熱を抑えるため、オイルバスの温度を下げ、反応温度を120℃にコントロールした。生成した付加物はキシレンに不溶のため、系から分離してきた。

攪拌を停止し、上層のキシレンを傾斜して分離し、残留キシレンを10mmHgの減圧下140℃で溜去して融解状態でフラスコから平たい浅皿へ流し出し、さらに180℃1時間乾燥して暗赤色の付加物を得た。

得られた暗赤色の付加物を約20メッシュ程度に粗粉碎した後微粉碎し、平均粒径2~5ミクロンの粉末を得た。

この粉末を100gとシクロヘキサン140gを攪拌機、滴下装置、コンデンサーのついた1ℓのガラスフラスコに投入し、攪拌しながらウォーターバスで50℃に加熱後、トリレンジイソシアネート

4.3gを滴下し、その温度で1時間半混合した。

混合後、系を減圧シクロヘキサンを除去、粉末のトリレンジイソシアネート混合物を得た。

#### 実施例 1

製造例1で得られた、粉末のトリレンジイソシアネート混合物8g、AER331(旭化成工業調製ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名)100g、チタン白5g、炭酸カルシウム5gを三本ロールで混練した。この組成物を用いて硬化性、貯蔵安定性を測定した。結果を以下に示す。

#### 1. 硬化性 (ゲルタイム)

温度	ゲルタイム
100℃	9分
120℃	2分
140℃	50秒

(ゲルタイムとは各温度の鉄板上に組成物を0.5gのせ糸ひきなくなるまでの時間である)

#### 2. 貯蔵安定性

温度	貯蔵安定性
----	-------

25℃	6ヵ月以上
40℃	2ヵ月以上
50℃	14日以上

(測定方法は実施例1と同様の方法を用いた)

#### 実施例 3

製造例1で得られた粉末のトリレンジイソシアネート混合物8g、AER331(旭化成工業調製ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名)80g、DEN438(ダウケミカル社製フェノールノボラックのグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名)10g、エポライト80HF(共栄社油脂化学工業調製グリセリンジグリシジルエーテルの商品名)10g、タルク20g、ベンガラ2gを三本ロールで混練した。この組成物を用いて硬化性、貯蔵安定性、硬化物々性を測定した。結果を以下に示す。

#### 1. 硬化性

温度	ゲルタイム
120℃	4分

#### 2. 貯蔵安定性

25℃	6ヵ月以上
40℃	2ヵ月以上
50℃	14日以上

(貯蔵安定性とは各温度において粘度上昇が2倍以下の期間を示す)

#### 実施例 2

製造例1で得られた粉末のトリレンジイソシアネート混合物8g、AER331(旭化成工業調製ビスフェノールAジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂の商品名)100g、タルク20gおよびベンガラ2gを三本ロールで混練した。この組成物を用いて硬化性、貯蔵安定性の測定をした。結果を以下に示す。

#### 1. 硬化性

温度	ゲルタイム
100℃	12分
120℃	3分
140℃	1分

#### 2. 貯蔵安定性

温度	貯蔵安定性
----	-------

温度	貯蔵安定性
40℃	2ヵ月以上

#### 3. 硬化物々性

予め120℃に加熱された柱型用金型に上記組成物を流し込み120℃オープンに30分間放置し、硬化させた注型物を用いて以下の物性を測定した。

#### ① 熱変形温度 (ASTM-D-648-72に準ずる)

熱変形温度	128℃
-------	------

#### ② 耐水、耐薬品性 (JIS-K8911に準ずる)

溶 液 名	20日後重量増(%)
水	0.348%
5% 硫酸	0.328%
5% 硝酸	0.333%
5% 酢酸	0.355%
10% カセイソーダ	0.326%
88% メタノール	0.380%

#### ③ 体積抵抗率 (JIS-K-8911に準ずる)

体 積 抵 抗 率	$10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ 以上
-----------	-------------------------------------